

=> D L2 ALL

L2 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN

AN 1975-10025W [06] WPIX

TI Glycol ether of phenols - obtd by catalytic reaction of phenols with
alkylene oxide.

DC A41 E14

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 50000654 B 19750110 (197506)*

<--

PRAI JP 1969-22391 19690326

IC C07C043-26

AB JP 75000654 B UPAB: 19930831

Method consists of reacting phenols e.g. naphthol, hydroxyanthracene,
hydroquinone, dihydroxy naphthalene, chlorophenol etc with alkylene oxide
in the presence of a catalyst of phosphonium-halgenide or
tert-phosphine-alkyl halogenide. The prod is useful for mfg. fibres or
films.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A01-E14; E10-H01

⑤ Int. Cl².

C 07 C 43/26
C 07 C 69/92
B 01 J 27/16

⑤ 日本分類

16 C 412
16 C 624
16 D 21
13(9)G 411
16 C 422
16 C 423.1
16 D 1
16 D 414
16 D 51

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑩ 特許出願公告

昭50-654

④ 公告 昭和50年(1975)1月10日

発明の数 1

(全 5 頁)

1

④ フェノール類のグリコールエーテルの製造方法

① 特 願 昭 4 4 - 2 2 3 9 1

② 出 願 昭 4 4 (1 9 6 9) 3 月 2 6 日

⑦ 発 明 者 藤田泰宏
大竹市新町 2 の 1 2 の 6

同 中村功

岩国市室の木町 1 の 2 の 3

③ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関 3 の 2 の 5

④ 代 理 人 弁理士 高橋政博

発明の詳細な説明

本発明はフェノール類とアルキレンオキシド類からフェノール類のグリコールエーテルを製造する方法、さらに詳しくはフェノール類の各水酸基に 1 個ずつのアルキレンオキシドが付加したフェノール類のグリコールエーテルを製造する方法に関する。フェノールのグリコールエーテルは繊維または樹脂などのポリマー原料として、また種々の有機合成化学における中間体として極めて有用な物質である。

フェノールのグリコールエーテルの製造法として、無水または水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下、フェノールとアルキレンオキシドとを反応させる方法は公知である。しかし、この場合の主生成物はフェノールのポリアルキレングリコールエーテルであり、フェノールの水酸基 1 個に対してアルキレンオキシド 1 個が付加したフェノールのグリコールエーテルの収率が低いという欠点がある。また、フェノールと等モル量のエチレンオキシドを封管中、150℃で10時間以上反応させる方法、あるいはクレゾールとエチレンオキシドをナトリウムエチラートの存在下、アルコール溶媒中で反応させる方法などで対応するフェノールのグリコールエーテルを得る方法も知られている。しかし、これらの方法には無触媒であるため

2

に反応速度が遅いという欠点、フェノールのポリアルキレングリコールエーテルが多量副生するという欠点、あるいは溶媒とエチレンオキシドとの反応によつてエチレンオキシドを浪費するという欠点があり、いずれも経済性に乏しい。さらに最近、水媒体中、水溶性中性、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在下、20ないし130℃および10気圧以下の圧力でフェノールとアルキレンオキシドを反応させる方法(特公昭39-30272)も提案された。しかし、特公昭39-30272の方法にはアルキレンオキシドと水との反応によるアルキレンオキシドの浪費という欠点のほかに、生成するフェノールのグリコールエーテルが液体である場合にはエーテル化反応が水相と分離された油相中で進行するためフェノールのグリコールエーテルにさらにアルキレンオキシドが付加したフェノールのポリアルキレングリコールエーテルを副生するという欠点がある。

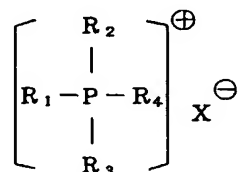
本発明者はこれらの欠点を解決し、フェノール類の各水酸基に 1 個ずつのアルキレンオキシドが付加した高純度のフェノールのグリコールエーテルを高収率で製造する方法について研究した結果、先に特願昭42-69922号においてフェノール類とアルキレンオキシドとを反応させてフェノールのグリコールエーテルを製造する場合、有機溶媒中で三級ホスフィン触媒の存在下に反応させる方法を提案した。本発明者等は特願昭42-69922の方法よりもさらに反応速度を促進せしめる方法につき検討を加えた結果、本発明方法に到達した。すなわち、本発明はフェノール類とアルキレンオキシド類とを反応させてフェノール類のグリコールエーテルを製造するにあたり、ハロゲン化ホスホニウム塩触媒もしくは三級ホスフィンとハロゲン化アルキルとからなる触媒を用いることを特徴とする方法である。

本発明の方法を実施することによつてフェノー

3

ルとアルキレンオキシドとの反応速度は増大し、副反応が抑制され、所望フェノールのグリコールエーテルの収率が著しく向上する。

本発明方法で用いられるハロゲン化ホスホニウム塩とは一般式



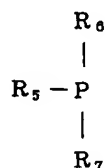
(但し式中、 R_1, R_2, R_3, R_4 は同種または異種のアルキル基、置換アルキル基、アリール基である。 X は塩素、臭素またはヨウ素である)で表わされるものであり、ハロゲン化ホスホニウム塩としては例えば、塩化エチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化プロピルトリフェニルホスホニウム、臭化ブチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化オク

チルトリフェニルホスホニウム、ヨウ化ヘキシルベンジルジフェニルホスホニウム、ヨウ化エチルトリブチルホスホニウム、ヨウ化メチルジブチルフェニルホスホニウム、塩化ベンジルトリ(p-トリル)ホスホニウム、ヨウ化エチルトリ(p-クロルフェニル)ホスホニウム、塩化ベンジルトリオクチルホスホニウム、塩化テトラブチルホスホニウムなどの塩が具体的にあげられる。

また本発明方法においては、反応系内でハロゲン化ホスホニウム塩を形成するような三級ホス

4

エーテルの副生による収率の低下などのため好ましくない。ここで三級ホスフィンとは一般式



(式中、 R_5, R_6, R_7 は同種または異種のアルキル基、置換アルキル基、アリール基を示す)で表わされるものであり、ハロゲン化アルキルとしては炭素数1ないし12を有する脂肪族炭化水素または置換脂肪族炭化水素の塩化物、臭化物、ヨウ化物である。

本発明における触媒の使用量は原料フェノール1グラム当量に対し0.0005ないし0.3モル、好ましくは0.001ないし0.2モルの範囲である。この範囲外の量を用いて反応を実施することも勿論可能であるが、経済的でない。

本発明において使用されるフェノール類は単核または多核の1価または多価フェノール類であつて、これらの核置換誘導体も含まれる。例えば、フェノール、ナフトール、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、クレゾール、クロルフェノール、ブロムフェノール、ニトロフェノール、ペンタクロルフェノール、ジメチルヒドロキノン、ジクロルヒドロキノン、ジヒドロキシジフェニル、オキシ安息香酸エステル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

本発明においてフェノール類と反応させられるアルキレンオキシド類としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等が挙げられる。アルキレンオキシドの使用量は原料フェノール類に対する理論量の80ないし120モル%が適当である。アルキレンオキシドは溶媒に溶解して供給されるか、または加圧、冷却などの手段によつて液化して供給される。また場合によつてはガス状で反応系に供給することもできる。また本発明の方法は不活性媒体の存在下または不存在下で実施されるが不活性媒体の存在は本発明方法の必須条件ではない。不活性媒体としては本

5

発明の実施条件下で本反応に不活性であることが必要で、この目的にはニトリル類、エーテル類、ケトン類、エステル類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、およびニトロ炭化水素から選ばれた不活性溶剤の単独もしくはこれら2種以上の混合物が主として用いられる。このような不活性溶剤として、具体的には例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、安息香酸メチル、γ-ブチロラクトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、キシレン、ジプロピルベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどが挙げられる。また本反応で生成するフェノールのアルキレングリコールエーテルも分散剤または溶剤として用いることができ

る。
本発明を実施するにあたり、反応温度は80ないし200℃、好ましくは100ないし180℃であり、反応時間は30分ないし5時間である。反応は一般に反応混合物の沸点以上の温度で実施されるので、反応系を液相に保つために窒素またはその他の不活性ガスで加圧するのが好ましい。

6

生成するフェノールのアルキレングリコールエーテルは該エーテルが液体の場合は蒸留により、また固体の場合は遠心分離、濾過または傾瀉などの公知の方法で反応生成物から分離される。

次に本発明の方法を実施例をあげて具体的に説明する。

実施例1、比較例1

フェノール100重量部、塩化エチルトリフェニルホスホニウム6.5重量部、および液状エチレンオキシド45重量部を攪拌機を備えたステンレス製オートクレーブに装入し、オートクレーブ内の空気を窒素で置換した後、さらに窒素で15kg/cm²に加圧する。攪拌しながら反応混合物を140℃に加熱し、1時間反応させた。反応終了後、オートクレーブを冷却し、反応生成物を精留して、エチレングリコールモノフェニルエーテル(b.p. 134℃/18mm Hg)135重量部を得た。この量は用いたエチレンオキシドを基準として96%の収率にあたる。

トリフェニルホスフィンのみを触媒にして同様の収率を得るには反応時間は2時間を要した。

実施例2~10

表1に示す三級ホスフィンとハロゲン化アルキルをメチルイソブチルケトン50重量部に加え、この混合物を還流下に15分間加熱処理した。この触媒液をフェノール100重量部、液状エチレンオキシド48重量部およびメチルイソブチルケトン200重量部からなる混合物に加えて実施例1と同様な方法で反応を行なった。反応生成物から溶媒のメチルイソブチルケトンを蒸留留去した後精留してエチレングリコールモノフェニルエーテルを得た。結果を表1に示す。

| 実施例 | 三級ホスフィン 重量部 | ハロゲン化アルキル 重量部 | エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率(%)* |
|-----|------------------------|---------------|----------------------------|
| 2 | トリフェニルホスフィン 5.3 | ヨウ化プロピル 3.5 | 96 |
| 3 | トリフェニルホスフィン 5.3 | 臭化ブチル 2.8 | 96 |
| 4 | トリフェニルホスフィン 5.3 | 塩化オクチル 3.0 | 96 |
| 5 | トリフェニルホスフィン 9.0 | ヨウ化エチル 3.1 | 95 |
| 6 | ベンジルジフェニルホスフィン 4.5 | ヨウ化ヘキシル 5.9 | 93 |
| 7 | トリブチルホスフィン 4.1 | ヨウ化エチル 3.1 | 96 |
| 8 | ジブチルフェニルホスフィン 4.5 | ヨウ化メチル 3.5 | 97 |
| 9 | トリ(p-トリル)ホスフィン 6.1 | 塩化ベンジル 2.6 | 95 |
| 10 | トリ(p-クロルフェニル)ホスフィン 7.3 | ヨウ化エチル 3.0 | 96 |

*用いたフェノールに対するモル%

実施例 11

p-クレゾール25重量部、n-ヘキサン250重量部、トリフェニルホスフィン、1.4重量部、ヨウ化エチル、0.8重量部および液状エチレンオキシド11重量部を用いて実施例1と同様な方法で反応を行なった。反応生成物を吸引濾過してエチレングリコールモノ-p-トリルエーテルの結晶33重量部を得た。この結晶の融点は44ないし45℃で、バイルシュタインズ、ハンドブツフ、デル、オルガニツシエン、ヘミー (Beilsteins Handbuch der Organische Chemie) 記載の値と一致した。

実施例 12

4-オキシ安息香酸メチルエステル100重量部、ジブチルエーテル200重量部、塩化エチルトリフェニルホスホニウム4.3重量部および液状エチレンオキシド18重量部を用いて実施例1と同様な方法で反応を行なった。反応生成物を吸引濾過し、結晶として4-(β-オキシエトキシ)

安息香酸メチルエステルを原料4-オキシ安息香酸メチルエステルに対し、94%の収率で得た。この結晶の融点は64ないし65℃でバイルシュタインズ、ハンドブツフ、デル、オルガニツシエン、ヘミー記載の値と一致した。

実施例 13

ヒドロキノン100重量部、ベンゼン200重量部、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム20重量部、および液状エチレンオキシド80重量部を用い、40分間反応を行なった以外は実施例1と同様に反応を行なった。得られた1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンの重量は176重量部であり、その融点は104ないし105℃であつた。

実施例 14

2,2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン100重量部、アセトニトリル300重量部、ヨウ化エチルトリフェニルホスホニウム8.0重量部、および液状エチレンオキシド43重量部を用

9

いて、実施例1と同様な方法で反応を行ない、2, 2-ジ(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンの針状結晶を96%の収率で得た。この物質の融点は112℃で特公昭39-30272の実施例16に記載された物質の融点と一致した。

実施例 15

溶媒としてクロロホルム300重量部を用いた以外は実施例14と同様に実施した。その結果、2, 2-ジ(4- β -ヒドロキシフェニル)プロパンを96%の収率で得た。

実施例 16

フェノール100重量部、酢酸エチル300重量部、塩化エチルトリフェニルホスホニウム10重量部、液状プロピレンオキシド63重量部を用

10

いて実施例1と同様な方法で反応を行ない、プロピレングリコール- α -フェニルエーテル(b. p. 69℃/0.5 mm Hg)を94%の収率で得た。

⑦特許請求の範囲

1 フェノール類とアルキレンオキシド類とを反応させてフェノール類のグリコールエーテルを製造するにあたり、ハロゲン化ホスホニウム塩触媒もしくは三級ホスフィンとハロゲン化アルキルとからなる触媒を用いることを特徴とする方法。

⑧引用文献

特 公 昭46-26929